

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-43650

(43) 公開日 平成6年(1994)2月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 1		
	7/029			
	7/037	5 0 1		
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求 未請求 請求項の数28(全 15 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-185985

(22) 出願日 平成4年(1992)6月19日

(31) 優先権主張番号 7 1 9 8 9 1

(32) 優先日 1991年6月21日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000330

ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション
 HOECHST CELANESE CO
 RPORATION
 アメリカ合衆国ニュージャージー州08876,
 サマーヴィル, ルート 202-206 ノース
 (番地なし)

(72) 発明者 サブハンカー、チャタージー

アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリ
 ントン、オーバールック、ドライブ、42

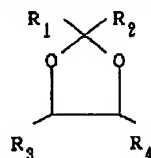
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 短波長紫外線に感光するポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 多成分で高コントラスト、高感度、及び高解像度をしめし、ポジ型短波長紫外線フォトレジストで問題となっているT字型の断面を形成することなしに、紫外線、特に200nmから350nmの波長域の紫外線で露光可能なポジ型フォトレジストを提供する。

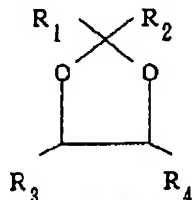
【構成】 a) 潜伏性光酸 1~25%、
 b) フィルム形成ポリマー 10~40%、
 c) 下記の構造式をもつ有機添加物 1~40%、および
 d) 適当な溶媒
 の混合物からなるポジ型フォトレジスト組成物。



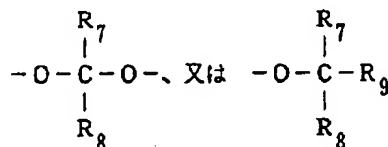
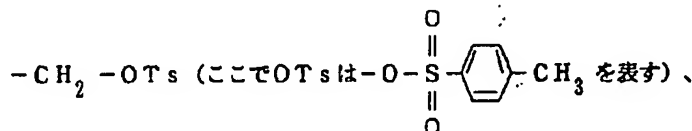
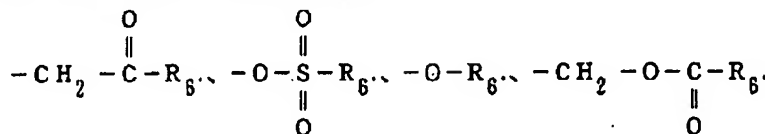
このポジ型フォトレジスト組成物を基板に塗布することにより、半導体デバイスを製造する方法。

2

【化1】



R₁ 及び R₂ は、フェニル、置換フェニル、又はアルキル (C₁ H_{2N+1}、Nは、好ましくは1、2又は3) を表*



【請求項7】フィルム形成ポリマーが、ヒドロキシステレン基の約5%から約98%が酸置換活性基によりブロックされているヒドロキシステレンポリマーである請求

$$-\text{O}-\text{C}-\text{R}_A.$$


ここで、 R_2 は、アルキル ($C_{12}H_{2n+1}$) フェニル、ナ
10 フチル、アンスリル、又は R_3 、 R_4 、及び R_5 のうち
の一つまたはそれ以上の基により置換されたアンスリル
を表す、

【化2】

30 項1に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項8】フィルム形成ポリマーがポリ（ヒドロキシスチレン）、又はポリ（ヒドロキシスチレン-二酸化イオウ）である請求項7に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 9】酸置換活性基がオキシカルボニル基である
請求項 9 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項10】酸置換活性基がt-ブトキシカルボニル基である請求項7に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 11】有機添加物がアセタール、又はケタールである請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

40 【請求項12】有機添加物が、1, 4-ジ-*O*-トシル
-2, 3-*O*-イソプロピリデン-*L*-スレイトール、
オリゴアセタール、ジアセトン-D-グルコース、3-
O-アセチル-6-*O*-ベンゾイル-5-*O*-（メチル
スルホニル）-1, 2-*O*-イソプロピリデン-アルフ
ァー-D-グルコフラノース、1, 2, 3, 4-ジ-*O*-
イソプロピリデン-6-*O*-（トリスルホニル）-アル
ファ-*D*-ガラクトピラノース、1, 2, 5, 6-ジ-
O-イソプロピリデン-3-*O*-（バタリルスルホニ
ル）-アルファ-*D*-アロフラノース、1, 2-*O*-イ
50 ソプロピリデン-6-*O*-（バタリルスルホニル）-

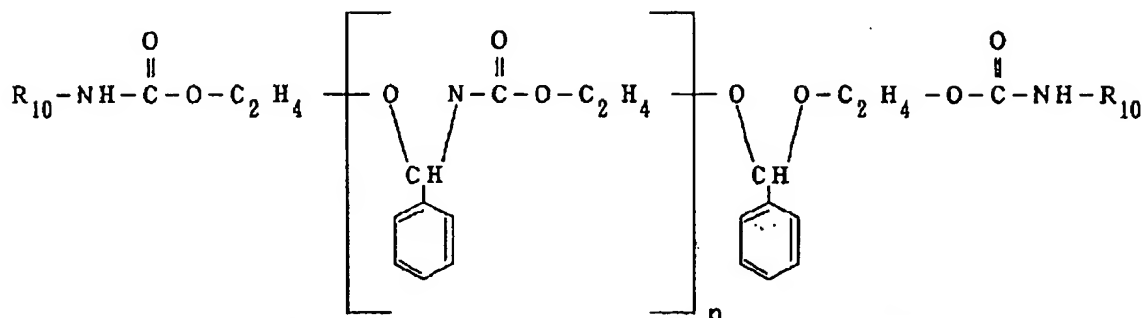
3

4

ペター-ル-イド-フラノ-ス、2, 2'-ジ-メチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノール、及び下記の構造式をもつN-Oアセタールからなるグループから選*

* 択される請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【化3】



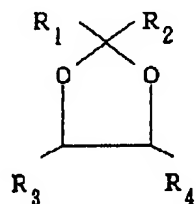
ここで、nは、1から15の数を表し、R₁₀は、アルキル(C_nH_{2n+1})を表す。

【請求項13】溶媒が、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、ブチルアセテート、キシレン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、及びジグリムからなるグループから選択される請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

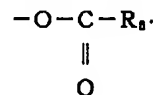
【請求項14】溶媒がジグリムである請求項1に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項15】a) 潜伏性光酸1~25%、
b) フィルム形成ポリマー10~40%、
c) 下記の構造式をもつ有機添加物1~40%、および
d) 適当な溶媒
の混合物からなるポジ型フォトレジスト組成物を適当な基板上に塗布することにより、フォトレジスト画像を基板上に形成して半導体デバイスを製作する方法。

【化4】

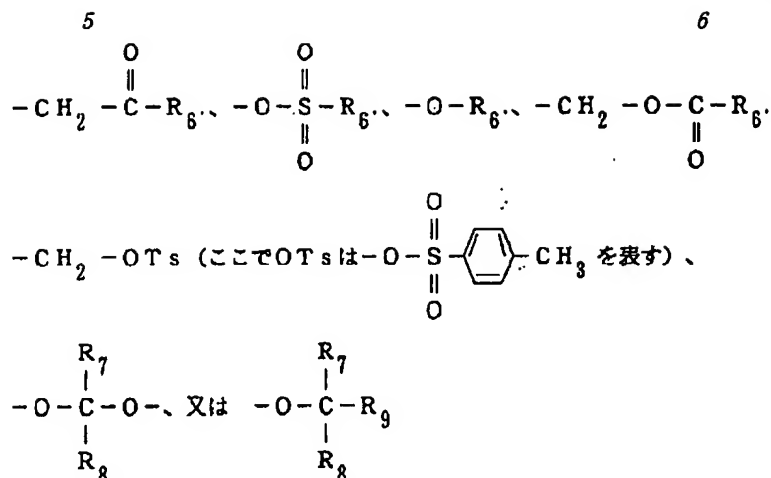


R₁ 及びR₂ は、フェニル、置換フェニル、又はアルキル(C_nH_{2n+1})、Nは、好ましくは1、2又は3を表し、R₃ 及びR₄ は、アルキル(C_nH_{2n+1})、炭素原子を好ましくは4個から10個もつシクロアルキル、-CN、-NO₂、ハロゲン原子、-CX₃ (ここで、Xは、ハロゲン原子を表す)、-SO₂-R₅ (ここで、R₅は、H、-CX₃、-PO₃、又は



(R₅は、アルキル(C_nH_{2n+1}) フェニル、ナフチル、アンスリル、又はR₃、R₄、及びR₅のうちのひとつまたはそれ以上の基により置換されたアンスリル)を表す、

【化5】



ここで、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、 R_3 、 R_4 、又は R_5 のいずれかの基であってよい。

【請求項16】潜伏性光酸がヨードニウム塩、又はスルホニウム塩である請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項17】潜伏性光酸がフェニルヨードニウム塩、又はフェニルスルホニウム塩である請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項18】フィルム形成ポリマーがイミドポリマー、又はヒドロキスチレンポリマーである請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項19】フィルム形成ポリマーが、イミド基の約5%から約98%が酸置換活性基によりブロックされているポリイミドである請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項20】フィルム形成ポリマーがポリ(マレイミド-コースチレン)である請求項19に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項21】フィルム形成ポリマーが、ヒドロキスチレン基の約5%から約98%が酸置換活性基によりブロックされているヒドロキスチレンポリマーである請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項22】フィルム形成ポリマーがポリ(ヒドロキスチレン)、又はポリ(ヒドロキスチレン-二酸化

イオウ)である請求項21に記載のフォトレジスト組成物。

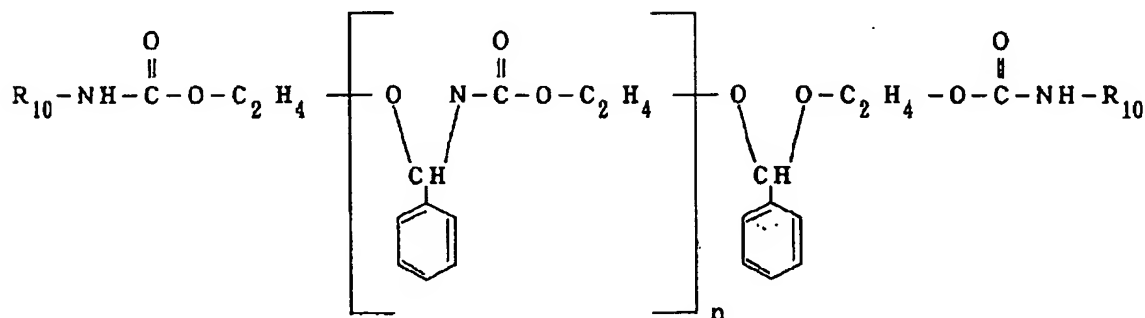
【請求項23】酸置換活性基がオキシカルボニル基である請求項21に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項24】酸置換活性基が α -トキシカルボニル基である請求項23に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項25】有機添加物がアセタール、又はケタールである請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項26】有機添加物が、1, 4-ジ- α -トシル-2, 3- α -イソプロピリデン-L-スレイトール、オリゴアセタール、ジアセトン-D-グルコース、3- α -アセチル-6- α -ベンゾイル-5- α - (メチルスルホニル)-1, 2- α -イソプロピリデン- α -アルファ-D-グルコフラノース、1, 2, 3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-6- α - (トリスルホニル)- α -アルファ-D-ガラクトピラノース、1, 2, 5, 6-ジ- α -イソプロピリデン-3- α - (パラトリルスルホニル)- α -アルファ-D-アロフラノース、1, 2- α -イソプロピリデン-6- α - (パラトリルスルホニル)- β -ベター-L-イデオフラノース、2, 2'-ジ-メチル-1, 3-ジオキサラン-4-メタノール、及び下記の構造式をもつN- α -アセタールからなるグループから選択される請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【化6】



ここで、 n は、1から15の数を表し、 R_{10} は、アルキル ($C_n H_{2n+1}$) を表す。

【請求項27】溶媒が、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、ブチルアセテート、キシレン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、及びジグリムからなるグループから選択される請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項28】溶媒がジグリムである請求項15に記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、短波長紫外線 (deep-UV) リトグラフィーやエキシマーレーザーリトグラフィーに有用なフォトレジスト組成物に関する。該組成物は短波長紫外線 (deep-UV) 露光帯域 (波長250-300nm)、中波長紫外線 (mid-UV) 露光帯域 (波長300-350nm)、及び従来の紫外線露光帯域 (波長350-450nm) において高解像度、高コントラスト及び高感度を示し、又エキシマーレーザー源により通常得られる波長 (248nm, 308nm) での露光、或いはX線照射による露光などにも有用である。

【0002】

【従来の技術】フォトレジスト組成物は、コンピュータチップや集積回路などの微細な電子部品を製作する際のマイクロリソグラフィー工程で用いられる。該工程では通常、集積回路を製作する際に用いるシリコンウエハーのような基板材料上に、フォトレジスト組成物の薄い塗膜を先ず形成する。次に、フォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ、また塗膜を基板上に固着させるために、塗膜を施した基板をベークする。この後、ベークした基板を放射線により画像状に露光する。

【0003】このような放射線露光により、塗膜表面の露光部が化学的に変化する。現在、マイクロリソグラフィー工程では、可視光線、紫外線 (UV)、電子線、及びX線放射エネルギーが一般的に放射線として用いられている。上記のように画像状に露光した後、塗膜を形成した基板を現像液で処理し、塗膜の放射線露光部又は未露光部を溶解して除去する。

【0004】フォトレジスト組成物には、ネガ型とポジ型の二つのタイプがある。ネガ型のフォトレジスト組成物を放射線により画像状に露光した場合は、レジスト組成物の放射線による露光部が (例えば架橋反応が生じることに) 現像液に溶解しにくくなり、一方フォトレジスト塗膜の未露光部が現像液に対し比較的溶解しやすくなる。したがって、露光後のネガ型のレジストを現像液で処理すると、フォトレジスト塗膜の未露光部が除去され塗膜にネガ型画像が形成される。これにより、フォトレジスト組成物が付着している基板の所望の部分が露

出する。

【0005】一方、ポジ型のフォトレジスト組成物を放射線により画像状に露光した場合には、フォトレジスト組成物の放射線による露光部が (例えば転位反応が生じることに) 現像液に溶解しやすくなり、未露光部が現像液に比較的溶解しにくくなる。したがって、露光後のポジ型のフォトレジストを現像液で処理すると、塗膜の露光部が除去され塗膜にポジ型画像が形成される。これにより、やはり基板の所望の部分が露出する。

10 【0006】このように現像液で処理した後、部分的に塗膜の除去された基板をエッチング液、又はプラズマガスなどで処理する。エッチング液、又はプラズマガスによりフォトレジスト塗膜の除去された部分の基板がエッチングされる。フォトレジスト塗膜が残存している部分の基板は保護されるので、放射線により画像状に露光する際に用いたフォトマスクに対応するパターンが、基板材料上に形成される。

20 【0007】この後フォトレジスト塗膜の残存部を剥離し、鮮明にエッチングされた基板表面を得る。場合によっては、残存するフォトレジスト層とその下にある基板との接着性を増し、また該層のエッチング液に対する耐抗性を増すために、現像工程の後、エッチング工程の前にフォトレジスト層を熱処理することが望ましい。現在使用されているレジストには、幾つかの欠点がある。例えば、殆どのネガ型のレジストは現像時に膨潤するため解像度に限界があり、また高解像度を得るのに必要な短い波長に対して透明な材料を用いて配合したノボラック樹脂をベースとするポジ型のレジストは、ポリメチルメタクリレート

30 【0008】これらの問題を解決する方法が開発された (多層レジスト) が、それらの方法は複雑で、デバイス層を形成するためにより多くの工程数を必要とする。理想的なレジストは、単一層で短波長紫外線 (200から300nm) (DUV)、X線、或いは電子線の照射により露光できるものである。

40 【0009】高感度であるということも、解像度の高いレジストにとっては必須の特性である。経済的な面からは、半導体デバイスの製造においては高い処理能力が要求される。つまり、それぞれのウエファァーを露光するのに必要な時間を最小限におさなければならない。その結果、レジストの単位面積当たりの露光エネルギーが抑制される。更に、露光装置によっては、高解像度の露光をおこなうのに用いられる波長域でのトータルエネルギーが少ないものもある。この場合は、ウエファァー表面で使われるエネルギーをさらに減らすことができる。

50 【0010】処理能力の問題を解決するために、IBMのWilsonらによって「化学増幅」の概念が導入された (C. G. Wilson, H. Ito, J. M. Frechet, T. G. Tessier及びF. M. Houlihan, J. Electrochem. Soc. 1986,

Vol. 133 (1), 181-187 頁)。化学増幅機構においては、光により生成した酸の触媒作用により、ヒドロキシ置換ポリマー、又はイミド置換ポリマーの保護基が脱離される。保護されているポリマーは親油性であるため非極性溶媒に溶解する。しかしながら、脱保護されたポリマーは非常に親水性の高い物質であり、塩基の水溶液や他の極性溶媒に溶解する。したがって、光照射によりひきおこされる溶解度の差が、マスクのポジまたはネガパターンを現像液の極性に応じて形成するのに利用される。保護基としては、エステル基、エーテル基、ホルミル基、又はカルボネート基があげられる。熱分解性、及び合成が容易であることから、*t*-ブチルカルボネート基は保護基として特に好ましい。化学増幅工程では、アルファ位の炭素に結合している水素がカルボニウムイオンの形成に有効であることが主な要件である。カルボニウムイオンは、露光後のベーク段階でプロトン (H^+) を放出するが、この脱離反応は触媒サイクルにとって極めて重要である。なぜなら、再生成された酸により保護基がさらに脱離されるからである。実用的なレジスト配合物中の、おのおのの酸分子の回転率（すなわち触媒鎖長）は、800から1200の範囲にある。しかしながら、脱保護および回転率は、露光後のベーク温度、ベーク時間およびベークの方法に大きく依存する。

【0011】金属リフトオフ法は、ポジ型レジストに先ずパターンを形成した後、このパターン上に金属を蒸着させることにより金属の細線を表面上に形成するのに用いられる。フォトレジストフィルムを溶剤により除去して、所望の金属線をもとの基板上に残す。しかし、パターンの壁が金属で覆われてしまうと、フォトレジストを溶解することはできない。そのため、パターンの壁が金属で覆われるのを防ぐような形の断面を形成する方法が開発された。上記の観点から、上から蒸着される金属から壁がさえぎられるように、フォトレジストフィルムの上部は壁の上に張り出していなければならない。

【0012】このようなT字型、或いは張出し型の断面形は、金属リフトオフ法以外の方法で半導体デバイスを製造するにあたっては通常問題にならない。しかし、皮肉なことに、短波長紫外線リトグラフィーにおける化学増幅法に用いられる保護ポリマー系では、このT字型断面は典型的な問題である。細心の注意を払って、塩基のような環境中に存在する汚染物を除去しなければならない。通常の製造環境中に浮遊している塩基は、露光したウエハー（露光後にベークする前の）の表面に存在している光により生成した酸を中和し、露光後のベーク段階で起こる脱保護反応を阻止する。これによりウエハーの表面は保護されたままとなり、アルカリ水溶液での現像工程中、表面皮膜として作用する。

【0013】適当な波長の化学線またはレーザーによる露光の後、露光部の表面皮膜の下にあるフォトレジスト組成物は現像中に溶解される。また露光部の表面皮膜は

未露光部から離脱する。露光部のレジストが溶解する速度が、表面皮膜が未露光部から離脱する速度より極めて早いので、その結果、断面形がT字型になる。悪くすると、現像中に露光部の表面皮膜が未露光部から離脱せず溝を形成することもある。これは、短波長紫外線フォトレジスト配合物、特にサブミクロンのレベルでは普通に起こることである。

【0014】フォトレジストを用いての半導体デバイスの製造においては、T字型の断面形は、半導体基板上に正確なパターンを鮮明に形成するのに悪影響を及ぼす。このT字型の断面形は、鮮明な垂直壁をもつリトグラフ画像、特に1.0ミクロン未満の解像度をもつ画像を形成する際の妨げとなる。

【0015】レジスト表面上の光により生成した酸を中和する空中に浮遊している塩基は、通常使用される様々な物質により生成される。極めて微量の揮発性アミンのような環境中の汚染物は、実験室の壁に塗られた新しい塗料のような物が発生源となり得る。このような汚染物の影響は、フォトレジストを塗布したウエハーを、高効率のカーボンフィルターを通して浄化した空気中で貯蔵、加工することにより最小限にいとめることができる。他の解決方法としては、このような環境中の汚染物からフォトレジスト表面を隔離するために、保護皮膜材を使用する方法がある。しかしながら、これらの方法を実施するには、加工工程や原材料の追加が必要となり、又大資本を投入しなければならない。短波長紫外線リトグラフィーを、半導体デバイスなどの実地的な製造手段とするためには、単純な解決方法が必要である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、多成分で高コントラスト、高感度、及び高解像度をしめし、ポジ型短波長紫外線フォトレジストで問題となっているT字型の断面を形成することなしに、紫外線、特に200nmから350nmの波長域の紫外線で露光可能なポジ型フォトレジストに関する。このようなフォトレジストからは、改良された接着力、溶解性、及び浮き上がり抵抗をもち、且つピットの形成が実質的に減少したフィルムが形成される。

【0017】短波長紫外線フォトレジストに利用される*t*-ブトキシカルボニル (*t*-boc) で保護されたポリマー系においては、溝、又はT字型の断面の形成は特徴的といえる。T字型断面を形成する原因となる表面皮膜の形成は、上記のポリマー系と空中に浮遊している汚染物との相互作用の結果と考えられている。形成された表面皮膜は塩基の水性現像液に可溶である。クリーンルームの空気を更にフィルターで浄化した室内でウエハーを加工するか、又はフォトレジストフィルムを周囲から隔離、保護するために保護被膜層をもうけることがこれまでに提案されている。

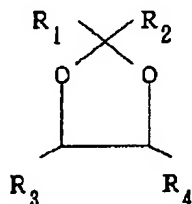
【0018】

12

* H_2N^{+1} ）、炭素原子を好ましくは4個から10個もつシクロアルキル、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロゲン原子、 $-\text{CX}_3$ （ここで、Xは、ハロゲン原子を表す）、 $-\text{SO}_3$ 、 $-\text{R}_5$ （ここで、 R_5 は、 H 、 $-\text{CX}_3$ 、 $-\text{PO}_3$ 、又は

$$-O-C-R_A.$$

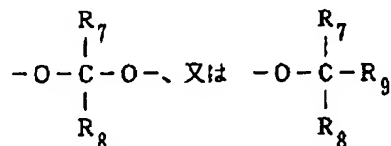
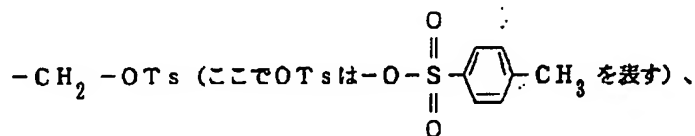
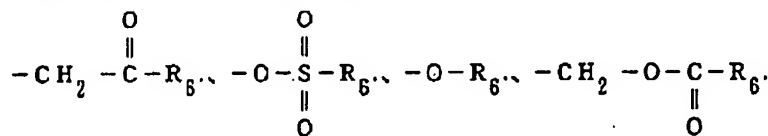
180



ここで、 R_1 及び R_2 は、フェニル、置換フェニル、又はアルキル ($C_n H_{2n+1}$ 、 n は、好ましくは1、2又は3)を表し、 R_3 及び R_4 は、アルキル (C^*

(R₃ は、アルキル (C_n H_{2n+1}) フェニル、ナフチル、アンズリル、又は R₁、R₄、及び R₅ のうちのひとつまたはそれ以上の基により置換されたアンズリル) を表す、

【化8】

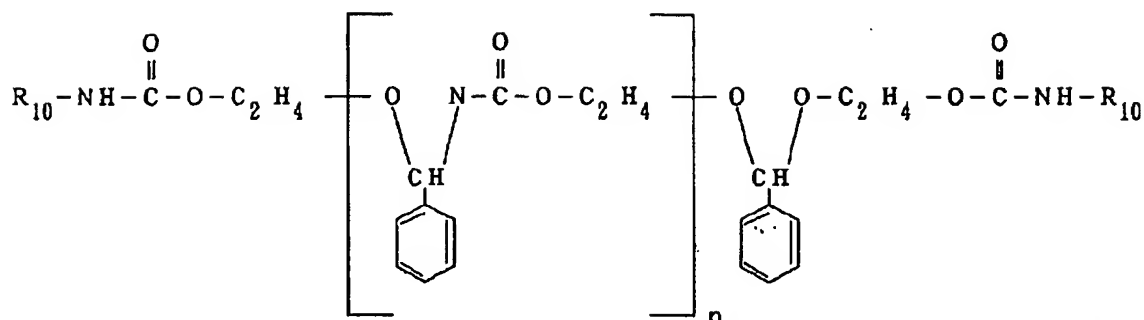


ここで、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、 R_3 、 R_4 、又は R_6 のいずれかの基であってよい。 R_3 及び R_4 は、 $-(C R')_N-$ (ここで、 N は 1 から 8 の数を表し、 R' は H 又は R_3 、 R_4 、又は R_6 のいずれかの基を表す) で表される環状構造の一部であってもよい。

【0021】有機添加物は、好ましくは1, 4-ジ-*O*-
ートシル-2, 3-*O*-イソプロピリデン-*L*-スレイ
トールオリゴアセタール、ジアセトン-D-グルコ
ース、又は3-*O*-アセチル-6-*O*-ベンゾイル-5-
O-(メチルスルホニル)-1, 2-*O*-イソプロピ
リデン-アルファ-D-グルコフラノースのようなアセ
タール又はケタール誘導体である。他の好ましい添加物と

しては、1, 2, 3, 4-ジ-*O*-イソプロピリデン-6-*O*- (トリスルホニル) -アルファ-D-ガラクトピラノース、1, 2, 5, 6-ジ-*O*-イソプロピリデン-3-*O*- (パラトリスルホニル) -アルファ-D-アロフラノース、1, 2-*O*-イソプロピリデン-6-*O*- (パラトリスルホニル) -ベータ-L-イドフラノース、2, 2'-ジ-メチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノール、及び下記の構造式をもつN-*O*-アセタールなどがあげられる。

【化9】

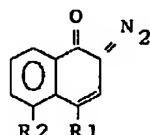


ここで、 n は1から15の数を表し、 R_{10} はアルキル ($C_n H_{2n+1}$)を表す。フォトレジスト配合物は、ポリスチレン (t-ブトキシカルボニル) マレイミド、ポリ (t-ブトキシカルボニルヒドロキシスチレン) 又はポリ (t-ブトキシカルボニル-ヒドロキシスチレン-二酸化イオウ) のような保護ポリマー (例えば、t-boc または他の保護基で保護されたポリマー) を含むことが好ましい。更に、該配合物は、有機または無機の光酸発生剤も含むことが好ましい。

【0023】 潜伏性の光酸は、ジアゾナフトキノ

【0024】

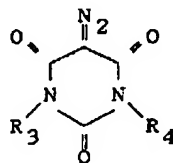
【化10】



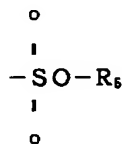
のようなジアゾケトン類、バルビツル酸、又は

【0025】

【化11】

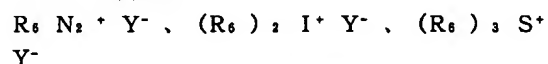


のような5-ジアゾバルビツル酸誘導体 (ここで、 R_1 及び R_2 は

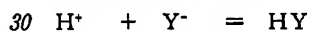


で表されるスルホニル基の一部、又はH (但し、同一ではない) を表し、 R_3 、 R_4 及び R_5 はアルキル基又はアリール基を表す) のような、光の照射によって酸を生成することが知られている様々な物質から選ばれる。更に本発明では、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、又は

スルホニウム塩のようなオニウム塩を光酸として使用してもよい。例えば、



ここで、 R_6 はフェニル又は置換アリールを表す。) 対イオンである Y^- は、広い範囲にわたる陰イオンから選択される。しかしながら、例えばオニウム重硫酸塩や塩化物塩の限界安定性や、例えばヒ素、リン、ホウ素、又はアンチモンのもつ、製造された回路の結着性に対する潜在的な危険性を考えると、 HSO_4^- 、 Cl^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、又は SbF_6^- のようなアニオンはトリフラート ($CF_3 SO_3^-$)、メタンスルホネート、或いは一般的な RSO_3^- (ここで R はアルキル、アリール、置換アルキル、または置換アリールを表す) のようなアニオンに比べると、あまり適当とはいえない。しかしながら、この対イオンは強酸の共役塩基であるので、下記の平衡において、

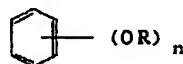


オニウム塩の露光、及びそれに続く反応により生成されたプロトンは、 HY を生成する際に消費されず、酸置換活性保護基をアタックできるよう残存する。これが、この対イオンの主要な特性である。

【0026】 好ましい潜伏性光酸としては、ジフェニルヨードニウムトリフラート、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルアシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、及び下記の構造式で表される他の有機PAGなどがあげられる。

【0027】

【化12】



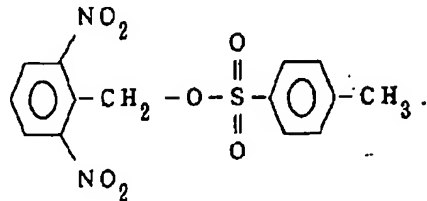
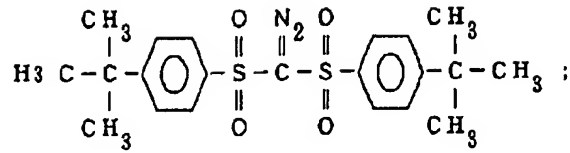
ここで、 n は1から4の数、 R は $-SO_2$ 、 $-CX_3$ 、 $-SO_2-CH_3$ 、 X はハロゲンを表す。

【0028】

【化13】

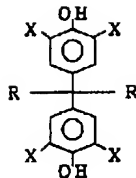
15

16



【0029】

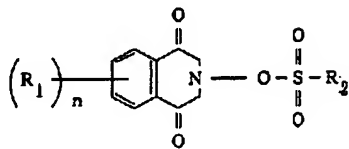
【化14】



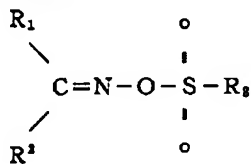
ここで、Rはアルキル基 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=1-3$) 又はHを表し、Xはハロゲンを表す。

【0030】

【化15】



ここで、 R_1 は NO_2 、 $-\text{CN}$ 又はハロゲンを表し、 R_2 は CX_3 (Xはハロゲン) 又はアルキル基 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=1-2$) を表す



ここで、 R_1 及び R_2 はアルキル基 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) を表し、少なくとも一つのHは $-\text{CN}$ 、 NO_2 、ハロゲン又は環式環の一部で置換されている。 R_3 は CX_3 (X=ハロゲン) 又はHを表す。本発明は、

a) 潜伏性光酸 1~25%、

b) フィルム形成ポリマー 10~40%、

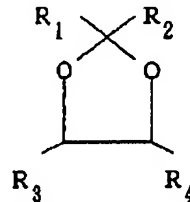
c) 下記の構造式をもつ有機添加物 1~40% および

d) 適当な溶媒

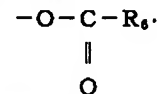
の混合物からなるポジ型フォトリソ組成物を提供する。

【0031】

【化16】



ここで、 R_1 及び R_2 はフェニル、置換フェニル、又はアルキル ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, Nは好ましくは1、2又は3) を表し、 R_3 及び R_4 はアルキル ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)、炭素原子を好ましくは4個から10個もつシクロアルキル、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロゲン原子、 $-\text{CX}_3$ (ここでXはハロゲン原子を表す)、 $-\text{SO}_3-\text{R}_5$ (ここで R_5 はH、 $-\text{CX}_3$ 、 $-\text{PO}_3$ 、又は

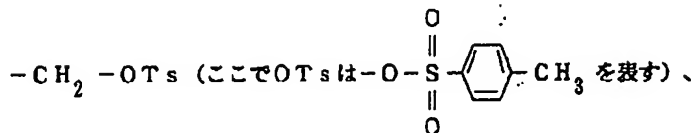


(R_6 はアルキル ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) フェニル、ナフチル、アンスリル、又は R_3 、 R_4 、及び R_5 のうちの一つまたはそれ以上の基により置換されたアンスリル) を表す、

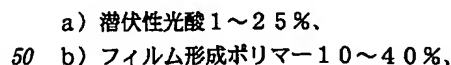
【0032】

【化17】

40



【化18】



19

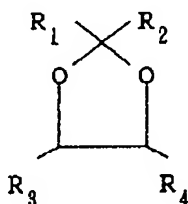
c) 下記の構造式をもつ有機添加物 1~40%および

d) 適当な溶媒

の混合物からなるポジ型フォトレジスト組成物を適当な基板上に塗布することにより、フォトレジスト画像を基板上に形成して半導体デバイスを製作する方法を提供する。

【0035】

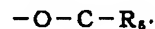
【化19】



【化2】 【化5】 【化8】 【化17】 【化

10

*ここで、 R_1 及び R_2 はフェニル、置換フェニル、又はアルキル ($C_N H_{2N+1}$ 、 N は好ましくは1、2又は3)を表し、 R_3 及び R_4 はアルキル ($C_N H_{2N+1}$)、炭素原子を好ましくは4個から10個もつシクロアルキル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲン原子、 $-CX_3$ (ここで X はハロゲン原子を表す)、 $-SO_3$ 、 $-R_5$ (ここで R_5 は H 、 $-CX_3$ 、 $-PO_3$ 、又は

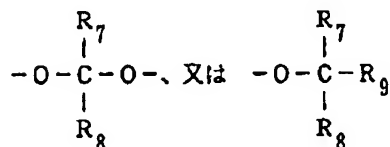
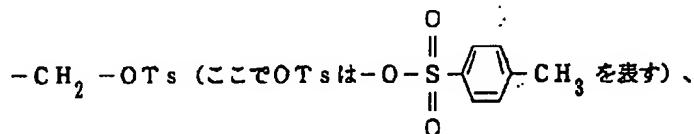
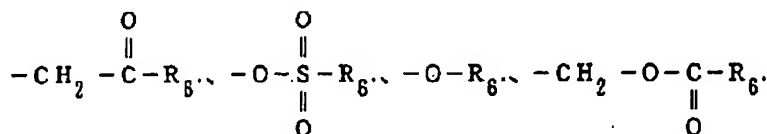


(R_6 はアルキル ($C_N H_{2N+1}$) フェニル、ナフチル、アンスリル、又は R_3 、 R_4 、及び R_5 のうちの一つまたはそれ以上の基により置換されたアンスリル)を表す、

【0036】

【化20】

*



ここで、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、 R_3 、 R_4 、又は R_5 のいずれかの基であってよい)を表す、フォトレジストを塗布した基板を熱処理して、溶媒を実質的に完全に除去することが好ましい。フォトレジスト組成物を画像状に露光し、画像状に露光した部分の組成物を水性アルカリ現像液で除去する。この除去工程の直前、又は直後に基板をベークしてもよい。

【0037】潜伏性の光酸としてはヨードニウム塩、又はスルホニウム塩が好ましく、フェニルヨードニウム塩、又はフェニルスルホニウム塩がもっとも好ましい。フィルム形成ポリマーとしては、イミドポリマー、又はヒドロキシルチレンポリマーが好ましい。ポリイミドとしては、ポリマー中のイミド基の約5%から約98%が酸置換活性基で保護されているものが好ましい。もっと

40

も好ましいフィルム形成ポリマーはポリ(マレイミド-コースチレン)である。ヒドロキシルチレンポリマーとしては、ポリマー中のヒドロキシルチレン基の約5%から約98%が酸置換活性基で保護されているものが好ましい。もっとも好ましいヒドロキシルチレンポリマーは、ポリ(ヒドロキシルチレン)、又はポリ(ヒドロキシルチレン-二酸化イオウ)である。

50

【0038】酸置換活性基としてはオキシカルボニル基が好ましく、 t -ブトキシカルボニル基がもっとも好ましい。有機添加物としてはアセタール、又はケタールが好ましく、1,4-ジ- O -トシル-2,3- O -イソプロピリデン-L-スレイトール、オリゴアセタール、ジアセトン-D-グルコース、及び3- O -アセチル-6- O -ベンゾイル-5- O - (メチルスルホンル) -

21

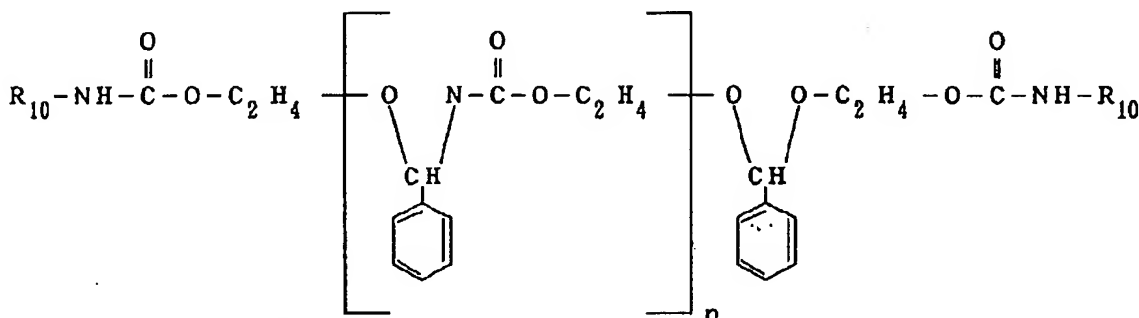
1, 2- α -イソプロピリデン- α -D-グルコフラノースからなるグループから選ばれる化合物がもっとも好ましい。他の好ましい添加物としては、1, 2, 3, 4- α -イソプロピリデン-6-O- (トリルスルホニル) - α -D-ガラクトピラノース、1, 2, 5, 6- α -イソプロピリデン-3-O- (パラトリルスルホニル) - α -D-アロフラノー*

22

*ス、1, 2- α -イソプロピリデン-6-O- (パラトリルスルホニル) - β -D-イデオフラノース、2, 2'-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノール、及び下記の構造式をもつN-Oアセタールなどがあげられる。

【0039】

【化21】



ここで、 n は1から15の数を表し、 R_{10} はアルキル ($C_n H_{2n+1}$)を表す。

【0040】フォトレジスト組成物は、上記の成分を適当な溶媒中で混合することにより得られる。好ましい態様においては、フォトレジスト中のフィルム形成ポリマーの量は、好ましくは固形成分の重量、すなわち溶媒以外のフォトレジスト組成物の成分の重量の10%から約40%、さらに好ましくは約20%から約30%である。好ましい態様においては、本発明のフォトレジスト中の潜伏性光酸の量は、好ましくはフォトレジスト組成物の固形成分の重量の約1%から約25%、もっとも好ましくは約8%から約20%である。レジスト中の有機添加物の量は、好ましくはフォトレジスト組成物の固形成分の重量の約1%から約25%、もっとも好ましくは約3%から約15%である。上記の潜伏性光酸、フィルム形成ポリマー、及び有機添加物をプロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、ブチルアセテート、キシレン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートのような溶媒、もっとも好ましくはジグリムとともに混合することによりフォトレジスト組成物が得られる。溶媒の量は、フォトレジスト組成物の固形成分の重量の30%から約95%が好ましく、もっとも好ましくは約50%から約75%である。

【0041】上記の樹脂、増感剤、及び溶媒の混合溶液を基板に塗布する前に、該溶液中に必要に応じてさらに着色剤、染料、縦じわ形成防止剤、均展剤、可塑剤、接着促進剤、加速剤、溶剤、及びノニオン系界面活性剤のような界面活性剤を添加してもよい。本発明のフォトレジスト組成物に使用できる染料の例としてはメチルバイオレット2B (C. I. No. 42535)、クリスタ

ルバイオレット (C. I. No. 42555)、マラカイトグリーン (C. I. No. 42000)、ピクトリアブルーB (C. I. No. 44045)、及びニュートラルレッド (C. I. No. 50040)などがあげられる。使用できる染料の量は、樹脂と増感剤の合計重量の1%から10%のレベルである。このような染料を使用すると、基板における光の後方散乱が防止できるので解像度を向上させることができる。

【0042】縦じわ形成防止剤は、潜伏性光酸、フィルム形成ポリマー、及び有機添加物の合計重量の約5%のレベルまで使用できる。使用可能な可塑剤としては、リン酸トリ (ベータ-クロロエチル) エステル、ジカンファー、ポリプロピレン、アセタール樹脂、フェノキシ樹脂、及びアルキル樹脂などがあげられる。使用できる可塑剤の量は、樹脂と増感剤の合計重量の約1%から10%のレベルである。このような可塑剤を使用すると、組成物の塗工性が向上し、平滑で均一な厚みのフィルムを基板上に形成することができる。

【0043】使用可能な接着促進剤としては、ベータ- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) -エチルトリメトキシシラン、 p -メチル-ジシラン-メチルメタクリレート、ビニルトリクロロシラン、及びガンマーアミノプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。このような接着促進剤は、潜伏性光酸、フィルム形成ポリマー、及び有機添加物の合計重量の約4%のレベルまで使用できる。

【0044】溶剤は、組成物中の固形成分の重量の95%まで使用することができる。当然のことながら、基板上にフォトレジスト溶液を塗布、乾燥した後、溶剤は実質的に完全に除去される。使用できるノニオン系界面活性剤としては、ノニルフェノキシポリ (エチレンオキ

23

シ) エタノール、及びオクチルフェノキシエタノールなどがあげられる。このようなノニオン系界面活性剤は、潜伏性光酸、フィルム形成ポリマー、及び有機添加物の合計重量の約10%のレベルまで使用できる。

【0045】このようにして得られたフォトレジスト溶液を、浸漬法、スプレイコーティング法、回転法、及びスピンコーティング法など、フォトレジスト技術において従来から用いられている方法で基板に塗布する。例えばスピンコーティング法で塗布する場合は、所望の厚みの塗膜を得るために、固形成分のパーセンテージを調整し、使用する装置のタイプ、及びスピン工程の時間を決める。基板材料として適当なものとしては、珪素、アルミニウム、高分子樹脂、二酸化珪素、ドーパした二酸化珪素、窒化珪素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミックス、アルミニウムと銅の混合物、ヒ化ガリウム、及び第ⅡⅢ族、第Ⅴ族の化合物などがあげられる。

【0046】上記の方法により形成されたフォトレジスト塗膜は、マイクロプロセッサや他の微細な集積回路用部品の製造に用いられるような、珪素/二酸化珪素を塗布した熱成長ウエハーに特に適する。アルミニウム/酸化アルミニウムウエハーにも用いることができる。基板は種々の高分子樹脂、特にポリエステルのような透明なポリマーを含んでもよい。また、基板は、ヘキサアルキルジシラザンのような適当な組成物からなる接着促進層を含有してもよい。

【0047】フォトレジスト溶液を基板に塗布した後、基板を約70℃から約110℃の温度で、ホットプレート上で約30秒から約180秒間、又は熱対流オープン中で約15分から約90分間熱処理する。この熱処理は、増感剤の熱分解を実質的に生じさせずにフォトレジスト中の残留溶媒の濃度を低下させることのできる条件でおこなう。一般的には溶媒の濃度は最小限におさえればよいのだが、上記の熱処理は溶媒が実質的に完全に蒸発するまでおこなう。その結果、厚さが1ミクロンのオーダーの薄いフォトレジスト組成物の塗膜が基板上に形成される。好ましい態様においては、熱処理の温度は約85℃から約95℃である。熱処理は、溶媒除去の変化速度が極めて小さくなるまで続ける。熱処理の温度と時間は、ユーザーの要求するフォトレジストの性能、使用する装置、及び実際に製造する上で必要な塗布時間によって決定される。フォトレジストを塗布した基板を、次に、化学線、例えば、約300nmから約450nmの波長の紫外線、X線、電子線、イオンビーム、或いはレーザー光線を用いて、適当なマスク、ネガ、ステンスル、テンプレートなどで形成した所望のパターン状に露光する。

【0048】フォトレジストは、必要ならば現像の前、又は後に第二回目のベーク、又は熱処理をおこなってもよい。加熱温度の範囲は、約90℃から約120℃、好ましくは約100℃から約110℃である。加熱は、ホ

24

ットプレート上で約30秒から約2分間、好ましくは約60秒から約90秒間、或いは熱対流オープン中で約30分から約45分間おこなう。

【0049】露光したフォトレジスト塗布基板は、アルカリ性の現像液中に浸漬して画像状に露光した部分を除去することにより現像される。現像液は、例えば窒素を吹き込むなどして攪拌することが好ましい。基板は、露光部からフォトレジスト塗膜が全部、又は実質的に全部溶解するまで現像液中に浸しておく。現像液としてはアンモニウム、又はアルカリ金属水酸化物の水溶液があげられる。水酸化物の好ましい例としては、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドがあげられる。現像液からウエハーを取り出した後、塗膜の基板に対する接着性を向上させ、またエッチング液や他の物質に対する化学的安定性を高めるために、必要ならば熱処理、又はベークをおこなってもよい。このような現像後の熱処理においては、塗膜及び基板を塗膜の軟化点以下の温度のオープン中でベークする方法をとることができる。

【0050】

【実施例】つぎに、本発明の組成物の製造方法、及び利用方法を下記の具体的な実施例をもって詳しく説明する。しかしながら、これらの実施例は本発明の範囲をなんら限定するものではなく、また本発明を実施するにあたっての絶対的な条件や値の範囲を示すものでもない。

<実施例1> ポリ(スチレン-コ-マレイミド)の合成

懸垂型攪拌器、温度計、及び冷却器を備えた1リッターのジャケット付きフラスコ中に、マレイミド(Aldrich社より購入)75.0グラム(0.772モル)、スチレン(Fisher社より購入)80.47グラム(0.772モル)、及び溶媒としてジグリム625mlを入れた。この反応混合物を35℃迄加熱し、ドデカンチオールを5.00ml加えた。反応混合物を窒素でバージした後、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル(AIBN)を0.500グラム加えた。反応混合物を60℃に加熱し、その温度で2時間保った。AIBNをさらに500mg加え、反応混合物を60℃で10時間攪拌した。

【0051】この反応混合物を15℃迄冷却した後、5リッターのメタノール中に注ぎ入れたところ沈澱物が生じた。15分間攪拌した後、混合物を濾過し、得られた粗生成物を2.5リッターのメタノールで洗浄した。

【0052】この粗生成物を500mlのTHFに再溶解した。この溶液をF-3パッドを通して濾過し、100mlのTHFで洗浄した。その後、溶液を5リッターのメタノール中に注ぎ入れた。これにより析出したポリマーを濾別し、2リッターの別のメタノールで洗浄した。このようにして精製したポリマーを乾燥した。

<実施例2> N(テ-ブチルカルボニル)ポリ(スチレン-コ-マレイミド)の合成

25

懸垂型攪拌器、温度計、及び窒素ガス導入口を備えた2リッターのジャケット付きフラスコ中に、ポリ(スチレン-コ-マレイミド) (1:1) 80.0グラム(0.4モル)、及び溶媒としてTHF 800mlを入れた。室温で約45分間攪拌してポリマーを溶解させた。この溶液を、氷-アセトン混合浴中で-7℃迄冷却した。反応混合物中に、ジメチルアミノピリジン(DMAP) 54.0グラム(0.48モル)を攪拌しながら加えた。この時点で、温度を5℃に保ちつつ、N(ジ-*t*-ブチルカルボネート) 102.0グラム(0.467モル)を反応混合物に加えた。氷浴を取り除き、反応混合物を30℃で8時間加熱した。

【0053】脱イオン水4リッター、メタノール4リッター、及び氷酢酸52.8グラムを電槽中に入れた。反応混合物(黄色乃至褐色)を滴下ロートに入れた。溶液の攪拌には懸垂型攪拌器を用いた。反応混合物を脱イオン水-メタノール混合液中に1時間にわたって徐々に加えた。2時間程攪拌すると黄褐色の微細な沈殿物が得られたので、30分間にわたり上澄み液を流出させた後、濾別した。このようにして得られた微細なポリマーを、16リッターの脱イオン水で洗浄した。精製したポリマーを真空中で一晩乾燥し、さらに最終的に60℃の真空乾燥器で乾燥した。

【0054】このようにして得られたポリマーの特性は下記の通りである。

MW = 15-25,000

Mn = 10-12,000

D = 1.43

Tg = 246℃

248nmの波長に対する透過率 = 59%

*t-boc*によるキャッピング率 = 98%

<実施例3> 添加物を含まない感光性配合物

固体のN(*t-boc*)ポリ(スチレン-コ-マレイミド) 2.6グラム、及びジフェニルヨードニウムトリフレート0.43グラムを、ジグリム7.4グラムに室温で攪拌しながら溶解した。この溶液を、0.2ミクロンのPTFEフィルターで濾過した。濾過した溶液を、あらかじめヘキサメチルジシラザン(HMDS)で処理したシリコンウエハー上に、1ミクロン程度の厚さになるよう塗布した。このウエハーを90℃のホットプレート上で60秒間ベークした後、248nmの波長の光をサブミクロンの解像度のマスクを介して露光した。露光したウエハーをさらに110℃のホットプレート上で60秒間ベークした後、アルカリ金属イオンフリー現像液(AZ312MIF, Hoechst Celanese Corporation製)で現像してサブミクロンの解像度を得た。しかしながら、SEM写真によりサブミクロンレベルのラインスペース(1/s)間に、張出し断面の存在することがわかった。

<実施例4> 添加物を含む感光性配合物

26

固体のN(*t-boc*)ポリ(スチレン-コ-マレイミド) 2.6グラム、ジフェニルヨードニウムトリフレート0.43グラム、及び1,4-ジ-*o*-トシル-2,3-*o*-イソプロピリデン-*l*-スレート0.22グラムを、ジグリム7.4グラムに溶解した。この溶液を、0.2ミクロンのテフロンフィルターで濾過した。濾過した溶液を、シリコンウエハー上にスピコート法により1ミクロン程度の厚さになるよう塗布した。このウエハーを90℃のホットプレート上で60秒間ベークして溶媒を除去し、248nmの波長の光源を用いて画像状に露光した。露光したウエハーを110℃のホットプレート上で60秒間ベークした後、金属イオンフリー現像液(0.075N)で120秒間現像してサブミクロンの解像度を得た。SEM写真により、ラインスペース間にいかなる張出し断面も存在しないことがわかった。

<実施例5> 添加物を含む感光性配合物

固体のN(*t-boc*)ポリ(スチレン-コ-マレイミド) 7.9グラム、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート1.303グラム、及びジアセトングルコース0.33グラムを、ジグリム22.46グラムに溶解した。この溶液を、0.2ミクロンのテフロンフィルターで濾過した。濾過した溶液を、シリコンウエハー上にスピコート法により1ミクロン程度の厚さになるよう塗布した。このウエハーを90℃のホットプレート上で60秒間ベークして溶媒を除去し、均一なフィルムを形成した。その後、ウエハーを248nmの波長の光源を用いて画像状に露光し、露光したウエハーを再び110℃のホットプレート上で60秒間ベークした。金属イオンフリー現像液でウエハーを現像したところ、露光部によりサブミクロンの解像度をもつボジ型画像が形成された。SEM写真から、サブミクロンのオーダーであってもラインスペース間にいかなる張出し断面も存在しないことがわかった。

<実施例6> 添加物を含む感光性配合物

固体のN(*t-boc*)ポリ(スチレン-コ-マレイミド) 5.2グラム、ジフェニルヨードニウムトリフレート0.858グラム、及びN-*O*オリゴアセタール0.442グラムを、ジグリム14.8グラムに溶解した。この溶液を、0.2ミクロンのテフロンフィルターで濾過した。濾過した溶液を、シリコンウエハー上にスピコート法により1ミクロン程度の厚さになるよう塗布した。このウエハーを90℃のホットプレート上で60秒間ベークして溶媒を除去した。その後ウエハーを248nmの波長の光源を用いて画像状に露光し、露光したウエハーを110℃のホットプレート上で60秒間ベークした。露光と露光後のベークとの間は、1分から30分、或いはそれ以上でもかまわない。露光後ベークしたウエハーをMIF現像液で現像して露光部を除去することにより、サブミクロンの解像度をもつレジスト残差の

ないポジ型画像が、いかなる張出し断面、或いはT字断面をも形成することなしに形成された。

＜実施例7＞ 添加物を含まない感光性配合物

t-bocで保護した（保護率19%）固体のポリ（ヒドロキシスチレン）5.2グラム、及びジフェニルヨードニウムトリフラート0.858グラムを、ジグリム14.8グラムに溶解した。この溶液をテフロンフィルターで濾過した。濾過した溶液を、シリコンウエハー（HMDSを塗布済）上にスピンコート法により1ミクロン程度の厚さになるよう塗布した。このウエハーを90℃
10のホットプレート上で60秒間バークして溶媒を除去した。その後ウエハーを248nmの波長の光源を用いて画像状に露光し、これをさらに110℃のホットプレート上で60秒間バークした。MIF現像液で現像したところ、SEM写真から、接着不足のためにフィルムがかなり浮き上がり、ピットが形成されていることが分かった。線幅が大きい場合でも、高い1/s解像度は得られなかった。

＜実施例8＞ 添加物を含む感光性配合物

t-bocで保護した（保護率19%）固体のポリ（ヒドロキシスチレン）5.2グラム、ジフェニルヨードニウムトリフラート0.858グラム、及び1,4-ジオートシル-2,3-オ-イソプロピリデンスレイトール0.442グラムを、ジグリム14.8グラムに溶解した。この溶液をテフロンフィルターで濾過した。濾過した溶液を、シリコンウエハー（HMDSで処理済）上にスピンコート法により1ミクロン程度の厚さになるよう塗布した。このウエハーを90℃のホットプレート上で60秒間バークし、248nmの波長の光源を用いて画像状に露光した。露光したウエハーをさらに110℃のホットプレート上で60秒間バークした後、露光部分をMIF現像液（0.075N）で現像してリトグラフ画像を得た。添加物を添加した場合のフィルムの接着性は、添加物を添加しない場合に比べて非常に向上していることが確認された。また、フィルムの浮き上がりやピットの形成についても、添加物を添加することにより格段に改善できることが分かった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/027